

# ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ В ОПЫТНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ti-Nb-Zr ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

Гриб С.В., Нарыгина И.В., Попова М.А., Хамитов А.А., Латынцева Т.В.

Руководитель – доц., к.т.н. Илларионов А.Г.

УрФУ, г. Екатеринбург

illarionovag@mail.ru

Главным требованием при разработке сплавов медицинского назначения, а также эффективной технологии получения изделий из них (прежде всего имплантов) является не только их биологическая, но и механическая совместимость с живыми тканями (модуль упругости сплавов должен быть близок к модулю упругости костных структур).

Исходя из представленных ранее подходов [1-3] по созданию биоматериалов на основе титана, удовлетворяющих таким требованиям, научно обосновано, что наиболее перспективными в этой области являются сплавы системы Ti-Nb-Zr(Ta).

Для получения минимальных характеристик модуля осуществлен выбор экспериментальных составов сплавов, исходя из следующих принципов [2, 3]:

– значения электронных концентраций  $e/a$  сплава, оцениваемые как 
$$e/a = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^k (v_i \cdot c_i),$$
 где  $v_i$  – суммарное число валентных электронов химических элементов, являющиеся общими для данной системы (сплава);  $c_i$  – содержание  $i$ -го элемента в сплаве, ат. %;  $k$  – количество легирующих элементов в сплаве, должны лежать в интервале  $\sim 4,21 \dots 4,24$  эл/ат. Однако значение  $e/a$  необходимо умножить на поправочный коэффициент, учитывающий влияние легирующих элементов на объем элементарной ячейки  $\beta$ -титана и равный отношению  $V_\beta / V_{\text{фазы}}$ , где  $V_\beta$  и  $V_{\text{фазы}}$  – объемы элементарных ячеек  $\beta$ -титана и второй фазы ( $\alpha''$ ,  $\omega$ ), выделяющейся в  $\beta$ -твердом растворе;

– значения средней кратности химической связи  $\overline{Bo}$  и среднего энергетического уровня  $d$ -орбитали  $\overline{Md}$  сплава, оцениваемые как 
$$\overline{Bo} = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^k (Bo_i \cdot c_i) \text{ и } \overline{Md} = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^k (Md_i \cdot c_i)$$
 соответственно, где  $Bo_i$  – кратность химической связи легирующих элементов;  $Md_i$  – энергетический уровень  $d$ -орбитали легирующих элементов, эВ, должны соответствовать значениям области, близко прилегающей к границе  $\beta/\beta+\omega+(\alpha'')$  со стороны  $\beta$ -области  $\overline{Bo} - \overline{Md}$ -диаграммы (рис. 1, область заштрихована), то есть  $\overline{Bo} \geq 2,93$  и  $\overline{Md} \geq 2,57$ . Однако положение  $\beta/\beta+\omega+(\alpha'')$ -фазовой границы в интересующей области диаграммы носит приблизительный характер и требует дополнительных исследований и уточнений.

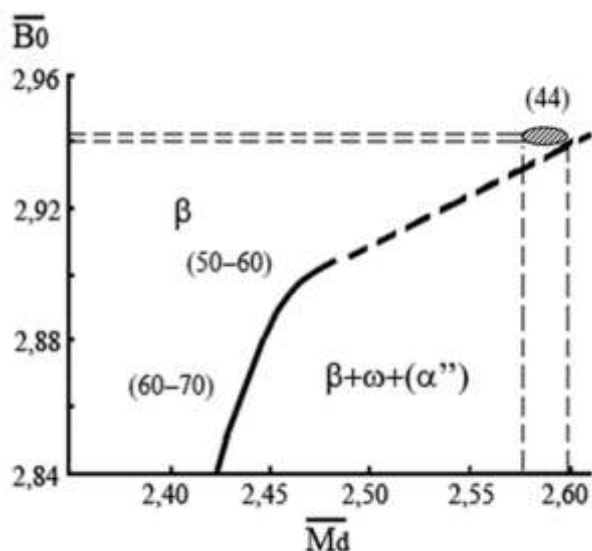


Рис. 1. Фрагмент  $\overline{Bo} - \overline{Md}$  - диаграммы. (В скобках указаны значения модулей нормальной упругости титановых сплавов с различными сочетаниями параметров  $\overline{Bo}$  и  $\overline{Md}$ )

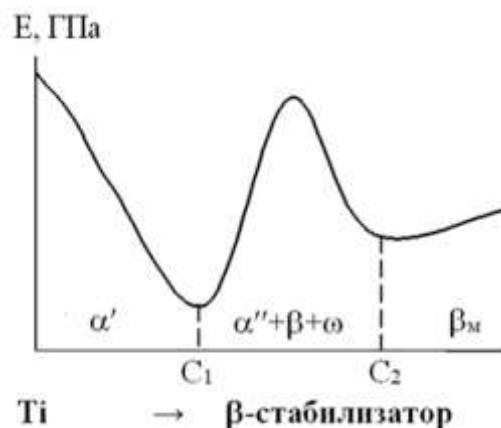


Рис. 2. Схема изменения модуля нормальной упругости сплавов системы «Ti – β-стабилизатор», после закалки с температур, соответствующих β-области

Анализ изменения модуля упругости в бинарной системе Ti-Nb [4, 5] в зависимости от составов сплавов показал, что наибольший интерес представляют сплавы с концентрацией β-стабилизирующих элементов вблизи  $C_2$  (рис. 2).

Составы сплавов с концентрацией второго элемента вблизи  $C_1$  использовать не рационально, вследствие формирования в сплавах меньшего предела текучести по сравнению со сплавами состава  $C_2$ . Как известно, чем выше предел текучести при условии минимального модуля упругости, тем выше величина упругой деформации сплава.

Согласно [5], сплав состава  $C_2$  в системе Ti-Nb, расположен в интервале концентраций 38...41 масс. % Nb (24,0...26,4 ат. % Nb).

Кроме того, на величину модуля упругости разрабатываемых сплавов сильное влияние оказывает и температура плавления. Чем ниже будет  $T_{пл}$ , тем меньше будут силы связи атомов в твердом состоянии, а, следовательно, и ниже модуль упругости.

Основываясь на описанных выше подходах по разработке сплавов на основе титана, механически совместимых с биотканями, были предложены для исследования сплавы следующих составов: 50 ат.% Ti – (50-х) ат.% Zr – х ат.% Nb. За основу был взят сплав 50 ат.% Ti – 50 ат.% Zr, имеющий минимальную температуру плавления в системе Ti-Zr. Дополнительным β-стабилизатором служил Nb, концентрация которого выбрана с учетом минимума модуля упругости (вблизи состава  $C_2$ , рис. 2), а также необходимых значений параметров  $e/a$ ,  $\overline{Bo}$  и  $\overline{Md}$  (значения для конкретных составов опытных сплавов приведены в работе [2, 3]).

В результате были выплавлены заготовки  $\varnothing 8$  мм опытных сплавов

следующих химических составов – табл. 1.

Табл. 1. Химический состав опытных сплавов

Обозначение сплава	Химический состав в ат. %		
	Ti	Zr	Nb
Сплав 1	50,52	33,58	15,90
Сплав 2	51,66	33,26	15,08
Сплав 3	52,05	30,87	17,07

В качестве первоначальной термообработки литых заготовок использовали гомогенизирующий отжиг по режиму: нагрев до 1380 °С в защитной атмосфере гелия, выдержка 4 часа, ускоренное охлаждение ~ 100°/мин до 300 °С, далее охлаждение на воздухе.

Установлено, что структура литых заготовок представлена тремя основными зонами: наружной коркой – зоной разориентированных кристаллов, зоной столбчатых кристаллов и центральной зоной равноосных кристаллов. Во всех трех зонах усадочных раковин, газовых пузырей и прочих дефектов не обнаружено.

Из карт распределения химических элементов со всех трех зон, полученных методом микрорентгеноспектрального анализа, ликвации по элементам не выявлено.

Наличие значительных растратов у границ  $\beta$ -зерен гомогенизированных слитков, выявленных методом оптической микроскопии, а также формирование двухфазной структуры из матричной  $\beta$ -фазы и «следов» низкотемпературной имеющей ромбические искажения  $\alpha$ -фазы, согласно данным РСФА, свидетельствует о частичном протекании процессов распада  $\beta$ -твердого раствора при охлаждении.

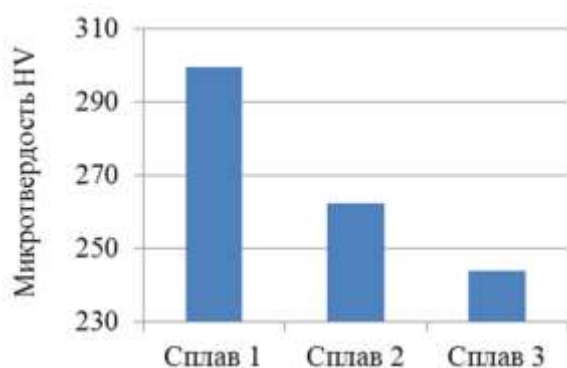


Рис. 3. Микротвердость сплавов в гомогенизированном состоянии

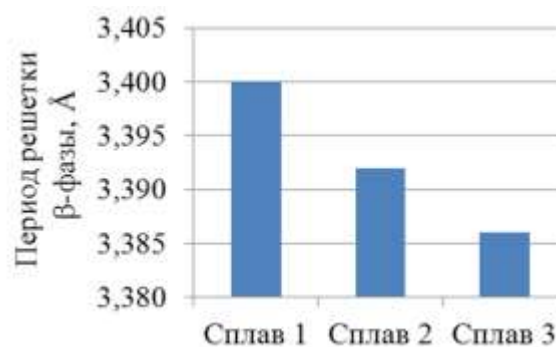


Рис. 4. Период решетки  $\beta$ -фазы после гомогенизационного отжига

Определено, что наибольшими микродюрметрическими характеристиками в гомогенизированном состоянии (рис. 3) обладает сплав, содержащий максимальное количество легирующих элементов (Zr, Nb), растворенных в  $\beta$ -твердом растворе матрицы. Это следует из того, что согласно определенному химическому составу (табл. 1) сумма легирующих элементов Zr и Nb для первого сплава максимальна (49,48 ат.%), для

второго убывает (48,34 ат.%), для третьего – минимальна (47,95 ат.%). Кроме того, можно отметить, что от сплава 1 к сплаву 3 наблюдается снижение периода кристаллической решетки  $\beta$ -фазы (рис. 4), что можно связать с уменьшением процентного содержания циркония (табл. 1), имеющего максимальный размер атома (1,6 Å) по сравнению с размером атомов титана (1,45 Å) и ниобия (1,46 Å).

Для всех сплавов значения модуля упругости близки, и наблюдается его повышение от периферии к центру цилиндрической заготовки, как это отражено на рисунке 5 для сплава 1. По нашему мнению, данный эффект может быть вызван как сменой ориентации  $\beta$ -зерен, так и различной степенью распада  $\beta$ -фазы в различных зонах слитка, что требует дополнительных исследований.

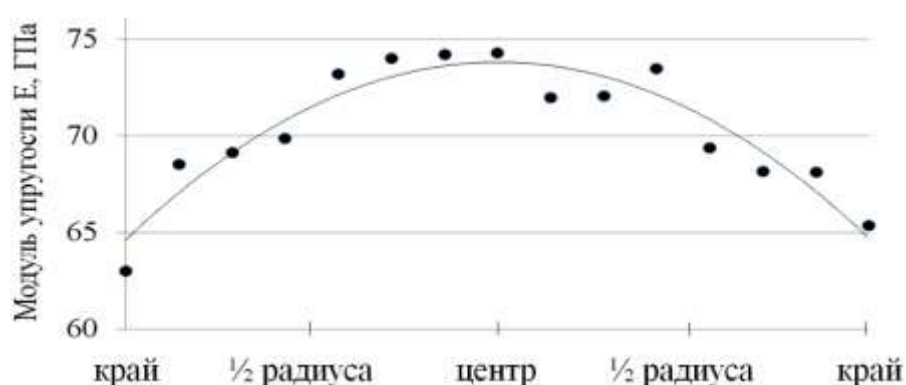


Рис. 5. Изменение модуля упругости вдоль поперечного сечения гомогенизированного прутка сплава 1

С целью получения однофазного высокопрочного состояния с достаточно низким модулем упругости для опытных сплавов рекомендована закалка из однофазной  $\beta$ -области с последующей холодной деформацией.

*Работа выполнена в рамках гранта РФФИ-Укр\_а №10-08-90413*

#### Список используемой литературы

1. L.M. Elias, S.G. Schneider, S. Schneider. Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti-Nb-Zr(-Ta) alloys// Mat. Sci. and Eng. 2006. A 432. P. 108...112
2. Hideaki Ikehata, Naoyuki Nagasako, Tadahiko Furuta. First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys// Physical Review. 2004. B 70. P. 174113 1...8.
3. Mochamed Abdel-Hady, Keita Hinoshita, Masahiko Moriaga. General approach to phase stability and elastic properties of  $\beta$ -type Ti-alloys using electronic parameters // Scr. Mat. 2006. №55. P. 477...480.
4. Федотов С.Г. Метастабильные фазы в сплавах титана, механизм и кинетика их образования / С.Г. Федотов // Исследования металлов в жидком и твердом состояниях. М.: Наука, 1964. С. 207...238.
5. Илларионов А.Г., Попов А.А., Гриб С.В., Елкина О.А. Особенности формирования омега-фазы в сплавах титана при закалке. МиТОМ, №10, октябрь, 2010, с. 39...44.